# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

A01N 57/20 // (A01N 47/38, 47:30, 43:54, 43:50, 43:18, 37:40, 37:22, 33:18) (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08937

**A1** 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

24. Februar 2000 (24.02.00)

(21) Internationales Aktenzelchen:

PCT/EP99/05797

(22) Internationales Anmeldedatum: 10. August 1999 (10.08.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 36 659.0

13. August 1998 (13.08.98)

DE

(71) Anmelder: HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE/DE]; Miraustrasse 54, D-13509 Berlin (DE).

(72) Erfinder: HACKER, Erwin; Margarethenstrasse 16, D-65239 Hochheim (DE). BIERINGER, Hermann; Eichenweg 26, D-65817 Eppstein (DE). WILLMS, Lothar; Königsteiner Strasse 50, D-65719 Hofheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: HERBICIDES FOR TOLERANT OR RESISTANT COTTON CULTURES

(54) Bezeichnung: HERBIZIDE MITTEL FÜR TOLERANTE ODER RESISTENTE BAUMWOLLKULTUREN

#### (57) Abstract

In order to control weeds in cotton cultures consisting of tolerant or resistant mutants or transgenic cotton plants, herbicide combinations (A) + (B), optionally in the presence of safeners, are particularly suitable, said combinations having an active content of: (A) herbicides exhibiting broad-spectrum effectiveness from group (A1) glufosinate(salts) and allied compounds; (A2) glyphosate(salts) and allied compounds such as sulfosate and (A3) imidazolinones such as imazethapyr, imazapyr, imazapyr, imazamox or the salts thereof, (A4) heroicidal azoles from the group protoporphyrinogen oxidase inhibitors (PPO inhibitors) and (A5) hydroxybenzonitrile; and (B) herbicides from the group consisting of (B0) one or more herbicides structurally different from the above-mentioned group (A), (BI) herbicides exhibiting activity against monocotyledonous and dicotyledonous weeds with an effect on both the foliage and the soil, (B2) herbicides exhibiting activity against dicotyledonous weeds having an effect primarily on the foliage, (B3) herbicides exhibiting activity against monocotyledonous weeds having an effect primarily on the foliage and (B4) herbicides exhibiting activity primarily against monocotyledonous weeds having an effect on both the foliage and the soil.

#### (57) Zusammenfassung

Zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Baumwolle, die aus toleranten oder resistenten Mutanten oder transgenen Baumwollpflanzen besteht, eignen sich Herbizid-Kombinationen (A) + (B), gegebenenfalls in Gegenwart von Safenern, mit einem wirksamen Gehalt an (A) breitwirksamen Herbiziden aus der Gruppe (A1) Glufosinate(salze) und verwandter Verbindungen; (A2) Glyphosate(salze) und verwandte Verbindungen wie Sulfosate; (A3) Imidazolinone wie Imazethapyr, Imazapyr, Imazaquin, Imazamox oder deren Salze und (A4) herbiziden Azolen aus der Gruppe der Hemmstoffe der Protoporphyrinogen-oxidase (PPO-Hemmstoffe) und (A5) der Hydroxybenzonitrile und (B) Herbiziden aus der Gruppe bestehend aus (B0) einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A); (B1) gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksame Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung; (B2) gegen dikotyle Schadpflanzen wirksame Herbiziden mit überwiegend Blattwirkung; (B3) gegen monokotyle Schadpflanzen wirksame Herbiziden mit überwiegend Blattwirkung und (B4) gegen überwiegend monokotyle Schadpflanzen wirksame Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung,

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	Œ	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

1

### Beschreibung

Herbizide Mittel für tolerante oder resistente Baumwollkulturen

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Pflanzenschutzmittel, die gegen Schadpflanzen in toleranten oder resistenten Kulturen von Baumwolle eingesetzt werden können und als Herbizidwirkstoffe eine Kombination von zwei oder mehreren Herbiziden enthalten.

Mit der Einführung von toleranten oder resistenten Baumwollsorten und -linien, insbesondere von transgenen Baumwollsorten und -linien, wird das herkömmliche Unkrautbekämpfungssystem um neue, per se in herkömmlichen Baumwollsorten nichtselektive Wirkstoffe ergänzt. Die Wirkstoffe sind beispielsweise die bekannte breitwirksame Herbizide wie Glyphosate, Sulfosate, Glufosinate, Bialaphos und Imidazolinon-Herbizide [Herbizide (A)], die nunmehr in den jeweils für sie entwickelten toleranten Kulturen eingesetzt werden können. Die Wirksamkeit dieser Herbizide gegen Schadpflanzen in den toleranten Kulturen liegt auf einem hohen Niveau, hängt jedoch - ähnlich wie bei anderen Herbizidbehandlungen - von der Art des eingesetzten Herbizids, dessen Aufwandmenge, der jeweiligen Zubereitungsform, den jeweils zu bekämpfenden Schadpflanzen, den Klima- und Bodenverhältnissen, etc. ab. Ferner weisen die Herbizide Schwächen (Lücken) gegen spezielle Arten von Schadpflanzen auf. Ein weiteres Kriterium ist die Dauer der Wirkung bzw. die Abbaugeschwindigkeit des Herbizids. Zu berücksichtigen sind gegebenenfalls auch Veränderungen in der Empfindlichkeit von Schadpflanzen, die bei längerer Anwendung der Herbzide oder geographisch begrenzt auftreten können. Wirkungsverluste bei einzelnen Pflanzen lassen sich nur bedingt, wenn überhaupt, durch höhere Aufwandmengen der Herbizide ausgleichen. Außerdem besteht immer Bedarf für Methoden, die Herbizidwirkung mit geringerer Aufwandmenge an Wirkstoffen zu erreichen. Eine geringere Aufwandmenge reduziert nicht nur die für die Applikation erforderliche Menge eines Wirkstoffs,

sondern reduziert in der Regel auch die Menge an nötigen Formulierungshilfsmitteln. Beides verringert den wirtschaftlichen Aufwand und verbessert die ökologische Verträglichkeit der Herbizidbehandlung.

Eine Möglichkeit zur Verbesserung des Anwendungsprofils eines Herbizids kann in der Kombination des Wirkstoffs mit einem oder mehreren anderen Wirkstoffen bestehen, welche die gewünschten zusätzlichen Eigenschaften beisteuern. Allerdings treten bei der kombinierten Anwendung mehrerer Wirkstoffe nicht selten Phänomene der physikalischen und biologischen Unverträglichkeit auf, z. B. mangelnde Stabilität einer Coformulierung, Zersetzung eines Wirkstoffes bzw. Antagonismus der Wirkstoffe. Erwünscht dagegen sind Kombinationen von Wirkstoffen mit günstigem Wirkungsprofil, hoher Stabilität und möglichst synergistisch verstärkter Wirkung, welche eine Reduzierung der Aufwandmenge im Vergleich zur Einzelapplikation der zu kombinierenden Wirkstoffe erlaubt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Wirkstoffe aus der Gruppe der genannten breitwirksamen Herbizide (A) in Kombination mit anderen Herbiziden aus der Gruppe (A) und gegebenenfalls bestimmten Herbiziden (B) in besonders günstiger Weise zusammenwirken, wenn sie in den Baumwollkulturen eingesetzt werden, die für die selektive Anwendung der erstgenannten Herbizide geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist somit die Verwendung von Herbizid-Kombinationen zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Baumwollkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweilige Herbizid-Kombination einen synergistisch wirksamen Gehalt an

(A) einem breitwirksamen Herbizid aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus
 (A1) Verbindungen der Formeln (A1),

worin Z einen Rest der Formel -OH oder einen Peptidrest der Formel -NHCH(CH<sub>3</sub>)CONHCH(CH<sub>3</sub>)COOH oder

WO 00/08937

PCT/EP99/05797

3

-NHCH(CH<sub>3</sub>)CONHCH[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]COOH bedeutet, und deren Estern und Salzen, vorzugsweise Glufosinate und dessen Salzen mit Säuren und Basen, insbesondere Glufosinate-ammonium, L-Glufosinate oder dessen Salzen, Bialaphos und dessen Salzen mit Säuren und Basen und anderen Phosphinothricin-derivaten.

(A2) Verbindungen der Formel (A2) und deren Estern und Salzen,

$$HO \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ HO \longrightarrow \\ OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} O \\ OH \end{array}$$
 (A2)

vorzugsweise Glyphosate und dessen Alkalimetallsalzen oder Salzen mit Aminen, insbesondere Glyphosate-isopropylammonium, und Sulfosate,

- (A3) Imidazolinonen, vorzugsweise Imazethapyr, Imazamethabenz, Imazamethabenz-methyl, Imazaquin, Imazamox, Imazapic (AC 263,222) und deren Salzen und
- (A4) herbiziden Azolen aus der Gruppe der Hemmstoffe der Protoporphyrinogen-oxidase (PPO-Hemmstoffe) wie WC9717 (= CGA276854), und
- (A5) Hydroxybenzonitrile wie Bromoxynil besteht,

und

- (B) einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus
  - (B0) einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) und/oder
  - (B1) gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung und/oder
  - (B2) gegen dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit überwiegend Blattwirkung und/oder
  - (B3) gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit überwiegend Blattwirkung und/oder

Δ

(B4) gegen überwiegend monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung

besteht.

aufweist und die Baumwollkulturen gegenüber den in der Kombination enthaltenen Herbiziden (A) und (B), gegebenenfalls in Gegenwart von Safenern, tolerant sind.

Neben den erfindungsgemäßen Herbizid-Kombinationen können weitere Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und im Pflanzenschutz übliche Hilfsstoffe und Formulierungshilfsmittel verwendet werden.

Die synergistischen Wirkungen werden bei gemeinsamer Ausbringung der Wirkstoffe (A) und (B) beobachtet, können jedoch auch bei zeitlich getrennter Anwendung (Splitting) festgestellt werden. Möglich ist auch die Anwendung der Herbizide oder der Herbizid-Kombinationen in mehreren Portionen (Sequenzanwendung), z. B. nach Anwendungen im Vorauflauf, gefolgt von Nachauflauf-Applikationen oder nach frühen Nachauflaufanwendungen, gefolgt von Applikationen im mittleren oder späten Nachauflauf. Bevorzugt ist dabei die simultane Anwendung der Wirkstoffe der jeweiligen Kombination, gegebenenfalls in mehreren Portionen. Aber auch die zeitversetzte Anwendung der Einzelwirkstoffe einer Kombination ist möglich und kann im Einzelfall vorteilhaft sein. In diese Systemanwendung können auch andere Pflanzenschutzmittel wie Fungizide, Insektizide, Akarizide etc. und/oder verschiedene Hilfsstoffe, Adjuvantien und/oder Düngergaben integriert werden.

Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduktion der Aufwandmengen der Einzelwirkstoffe, eine höhere Wirkungsstärke gegenüber derselben Schadpflanzenart bei gleicher Aufwandmenge, die Kontrolle bislang nicht erfasster Arten (Lücken), eine Ausdehnung des Anwendungszeitraums und/oder eine Reduzierung der Anzahl notwendiger Einzelanwendungen und - als Resultat für den Anwender - ökonomisch und ökologisch vorteilhaftere Unkrautbekämpfungssysteme.

Bespielsweise werden durch die erfindungsgemäßen Kombinationen aus (A)+(B) synergistische Wirkungssteigerungen möglich, die weit und in unerwarteter Weise

5

über die Wirkungen hinausgehen, die mit den Einzelwirkstoffen (A) und (B) erreicht werden.

In WO-A-98/09525 ist bereits ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern in transgenen Kulturen beschrieben, welche gegenüber phosphorhaltigen Herbiziden wie Glufosinate oder Glyphosate resistent sind, wobei Herbizid-Kombinationen eingesetzt werden, welche Glufosinate oder Glyphosate und mindestens ein Herbizid aus der Gruppe Prosulfuron, Primisulfuron, Dicamba, Pyridate, Dimethenamid, Metolachlor, Flumeturon, Propaquizafop, Atrazin, Clodinafop, Norflurazone, Ametryn, Terbutylazin, Simazin, Prometryn, NOA-402989 (3-Phenyl- 4-hydroxy-6-chlorpyridazin), eine Verbindung der Formel

worin R = 4-Chlor-2-fluor-5-(methoxycarbonylmethylthio)-phenyl bedeutet, (bekannt aus US-A-4671819), CGA276854 = 2-Chlor-5-(3-methyl-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2H-pyrimidin-1-yl)-benzoesäure-1-allyloxycarbonyl-1-methylethyl-ester (= WC9717, bekannt aus US-A-5183492) und 2-{N-[N-(4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl)-aminocarbonyl]-aminosulfonyl}-benzoesäure-4-oxetanylester (bekannt aus EP-A-496701) enthalten.

Einzelheiten über die erzielbaren oder erzielten Effekte gehen aus der Druckschrift WO-A-98/09525 nicht hervor. Beispiele zu synergistischen Effekten oder zur Durchführung des Verfahrens in bestimmten Kulturen fehlen ebenso wie konkrete Kombinationen aus zwei, drei oder weiteren Herbiziden.

Aus DE-A-2856260 sind bereits einige Herbizid-Kombinationen mit Glufosinate oder L-Glufosinate und anderen Herbiziden wie Alloxidim, Linuron, MCPA, 2,4-D, Dicamba, Triclopyr, 2,4,5-T, MCPB und anderen bekannt.

Aus WO-A-92/08353 und EP-A 0 252 237 sind bereits einige Herbizid-Kombinationen mit Glufosinate oder Glyphosate und anderen Herbiziden aus der

Sulfonylharnstoffreihe wie Metsulfuron-methyl, Nicosulfuron, Primisulfuron, Rimsulfuron u.a. bekannt.

Die Anwendung der Kombinationen zur Bekämpfung von Schadpflanzen ist in den Druckschriften nur an wenigen Pflanzenspezies oder aber an keinem Beispiel gezeigt worden.

In eigenen Versuchen wurde gefunden, daß überraschenderweise große Unterschiede zwischen der Verwendbarkeit der in WO-A-98/09525 und den anderen Druckschriften erwähnten Herbizid-Kombinationen und auch anderer neuartiger Herbizid-Kombinationen in Pflanzenkulturen bestehen.

Erfindungsgemäß werden Herbizid-Kombinationen bereitgestellt, die in toleranten Baumwollkulturen besonders günstig eingesetzt werden können.

Die Verbindungen der Formel (A1) bis (A5) sind bekannt oder können analog bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Formel (A1) umfaßt alle Stereoisomeren und deren Gemische, insbesondere das Racemat und das jeweils biologisch wirksame Enantiomere, z. B. L-Glufosinate und dessen Salze. Beispiele für Wirkstoffe der Formel (A1) sind folgende:

- (A1.1) Glufosinate im engeren Sinne, d. h. D,L-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butansäure,
- (A1.2) Glufosinate-monoammoniumsalz,
- (A1.3) L-Glufosinate, L- oder (2S)-2-Amino-4-[hydroxy(methyl)phosphinyl]butansäure (Phosphinothricin)
- (A1.4) L-Glufosinate-monoammoniumsalz,
- (A1.5) Bialaphos (oder Bilanafos), d.h. L-2-Amino-4[hydroxy(methyl)phosphinyl]-butanoyl-L-alanyl-L-alanin, insbesondere dessen Natriumsalz.

7

Die genannten Herbizide (A1.1) bis (A1.5) werden über die grünen Teile der Pflanzen aufgenommen und sind als Breitspektrum-Herbizide oder Totalherbizide bekannt; sie sind Hemmstoffe des Enzyms Glutaminsynthetase in Pflanzen; siehe "The Pesticide Manual" 11th Edition, British Crop Protection Council 1997, S. 643-645 bzw. 120-121. Während ein Einsatzgebiet im Nachauflauf-Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern und Ungräsern in Plantagen-Kulturen und auf Nichtkulturland sowie mittels spezieller Applikationstechniken auch zur Zwischenreihenbekämpfung in landwirtschaftlichen Flächenkulturen wie Mais, Baumwolle u.a. besteht, nimmt die Bedeutung der Verwendung als selektive Herbizide in resistenten transgenen Pflanzenkulturen zu. Glufosinate wird üblicherweise in Form eines Salzes, vorzugsweise des Ammoniumsalzes eingesetzt. Das Racemat von Glufosinate bzw. Glufosinateammonium wird alleine üblicherweise in Dosierungen ausgebracht, die zwischen 50 und 2000 g AS/ha, meist 200 und 2000 g AS/ha (= g a.i./ha = Gramm Aktivsubstanz pro Hektar) liegen. Glufosinate ist in diesen Dosierungen vor allem dann wirksam. wenn es über grüne Pflanzenteile aufgenommen wird. Da es Im Boden mikrobiell innerhalb weniger Tage abgebaut wird, hat es keine Dauerwirkung im Boden. Ahnliches gilt auch für den verwandten Wirkstoff Bialaphos-Natrium (auch Bilanafos-Natrium); siehe "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997 S. 120-121.

In den erfindungsgemäßen Kombinationen benötigt man in der Regel deutlich weniger Wirkstoff (A1), beispielsweise eine Aufwandmenge im Bereich von 20 bis 800, vorzugsweise 20 bis 600 Gramm Aktivsubstanz Glufosinate pro Hektar (g AS/ha oder g a.i./ha). Entsprechende Mengen, vorzugsweise in Mol pro Hektar umgerechnete Mengen, gelten auch für Glufosinate-ammonium und Bialafos bzw. Bialafos-Natrium.

Die Kombinationen mit den blattwirksamen Herbiziden (A1) werden zweckmäßig in Baumwollkulturen eingesetzt, die gegenüber den Verbindungen (A1) resistent oder tolerant sind. Einige tolerante Baumwollkulturen, die gentechnisch erzeugt wurden, sind bereits bekannt und werden in der Praxis eingesetzt; vgl. Artikel in der Zeitschrift "Zuckerrübe" 47. Jahrgang (1998), S. 217 ff.; zur Herstellung transgener Pflanzen, die gegen Glufosinate resistent sind, vgl. EP-A-0242246, EP-A-242236, EP-A-257542, EP-A-275957, EP-A-0513054).

8

Beispiele für	Verbindungen	(A2	) sind
---------------	--------------	-----	--------

- (A2.1) Glyphosàte, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin,
- (A2.2) Glyphosate-monoisopropylammoniumsalz,
- (A2.3) Glyphosate-natriumsalz,
- (A2.4) Sulfosate, d. h. N-(Phosphonomethyl)-glycin-trimesiumsalz = N(Phosphonomethyl)-glycin-trimethylsulfoxoniumsalz,

Glyphosate wird üblicherweise in Form eines Salzes, vorzugsweise des Monoisopropylammoniumsalzes oder des Trimethylsulfoxoniumsalzes (=Trimesiumsalzes = Sulfosate) eingesetzt. Bezogen auf die freie Säure Glyphosate liegt die Einzeldosierung im Bereich von 0,020-5 kg AS/ha, meist 0,5-5 kg AS/ha.

Glyphosate ist unter manchen anwendungstechnischen Aspekten dem Glufosinate ähnlich, jedoch ist es im Gegensatz dazu ein Hemmstoff für des Enzyms 5-Enolpyruvylshikimat-3-phosphat-Syntase in Pflanzen; siehe 'The Pesticide Manual' 11th Ed., British Crop Protection Council 1997 S. 646-649. In den erfindungsgemäßen Kombinationen benötigt man in der Regel Aufwandmengen im Bereich von 20 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 800 g AS/ha Glyphosate.

Auch für Verbindungen (A2) sind bereits gentechnisch erzeugte tolerante Pflanzen bekannt und in der Praxis eingeführt worden; vgl. "Zuckerrübe" 47. Jahrgang (1998), S. 217 ff.; vgl. auch WO 92/00377, EP-A-115673, EP-A-409815.

#### Beispiele für Imidazolinon-Herbizide (A3) sind

(A3.1) Imazapyr und dessen Salze und Ester,
(A3.2) Imazethapyr und dessen Salze und Ester,
(A3.3) Imazamethabenz und dessen Salze und Ester,
(A3.4) Imazamethabenz-methyl,
(A3.5) Imazamox und dessen Salze und Ester,
(A3.6) Imazaquin und dessen Salze und Ester, z. B. das Ammoniumsalz,
(A3.7) Imazapic (AC 263,222) und dessen Salze und Ester, z. B. das Ammoniumsalz.

Die Herbizide hemmen das Enzym Acetolactatsynthase (ALS) und damit die Proteinsynthese in Pflanzen; sie sind sowohl boden- als auch blattwirksam und weisen teilweise Selektivitäten in Kulturen auf; vgl. "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997 S. 697-699 zu (A3.1), S. 701-703 zu (A3.2), S. 694-696 zu (A3.3) und (A3.4), S. 696-697 zu (A3.5), S. 699-701 zu (A3.6) und S. 5 und 6, referiert unter AC 263,222 (zu A3.7). Die Aufwandmengen der Herbizide sind üblicherweise zwischen 0,01 und 2 kg AS/ha, meist 0,1 bis 2 kg AS/ha; speziell (A3.1) von 20-400 g AS/ha, vorzugsweise 40-360 g AS/ha,

- (A3.2) von 10-200 g AS/ha, vorzugsweise 20-180 g AS/ha,
- (A3.3) von 100-2000 g AS/ha, vorzugsweise 150-1800 g AS/ha,
- (A3.4) von 100-2000 g AS/ha, vorzugsweise 150-1800 g AS/ha,
- (A3.5) von 1-150 g AS/ha, vorzugsweise 2-120 g AS/ha,
- (A3.6) von 10-900 g AS/ha, vorzugsweise 20-800 g AS/ha,
- (A3.7) von 5-2000 g AS/ha, vorzugsweise 10-1000 g AS/ha.

In den erfindungsgemäßen Kombinationen liegen sie im Bereich von 10 bis 800 g AS/ha, vorzugsweise 10 bis 200 g AS/ha.

Die Kombinationen mit Imidazolinonen werden zweckmäßig in Baumwollkulturen eingesetzt, die gegenüber den Imidazolinonen resistent sind. Derartige tolerante Kulturen sind bereits bekannt. EP-A-0360750 beschreibt z.B. die Herstellung von ALS-inhibitor-toleranten Pflanzen durch Selektionsverfahren oder gentechnische Verfahren. Die Herbizid-Toleranz der Pflanzen wird hierbei durch einen erhöhten ALS-Gehalt in den Pflanzen erzeugt. US-A-5,198,599 beschreibt sulfonylharnstoff- und imidazolinontolerante Pflanzen, die durch Selektionsverfahren gewonnen wurden.

## Beispiele für PPO-Hemmstoffe (A4) sind

- (A4.1) Pyraflufen und dessen Ester wie Pyraflufen-ethyl,
- (A4.2) Carfentrazone und dessen Ester wie Carfentrazone-ethyl,
- (A4.3) Oxadiargyl
- (A4.4) Sulfentrazone

(A4.5) WC9717 oder CGA276854 = 2-Chlor-5-(3-methyl-2,6-dioxo-4-trifluormethyl-3,6-dihydro-2H-pyrimidin-1-yl)-benzoesäure-1-allyloxycarbonyl-1-methylethyl-ester (bekannt aus US-A-5183492)

Die genannten Azole sind bekannt als Hemmstoffe des Enzyms

Protoporphyrinogenoxidase (PPO) in Pflanzen; siehe "The Pesticide Manual" 11th Ed.,

British Crop Protection Council 1997 S. 1048-1049 zu (A4.1), S. 191-193 zu (A4.2), S.

904-905 zu (A4.3) und S. 1126-1127 zu (A4.4). Tolerante Pflanzenkulturen sind bereits

beschrieben. Die Aufwandmengen der Azole sind in der Regel im Bereich von 1 bis

1000 g AS/ha, vorzugsweise 2 bis 800 g AS/ha, insbesondere folgende

Aufwandmengen der einzelnen Wirkstoffe:

- (A4.2) 1 bis 500 g AS/ha, vorzugsweise 5-400 g AS/ha,
- (A4.3) 10 bis 1000 g AS/ha, vorzugsweise 20-800 g AS/ha,
- (A4.4) 10 bis 1000 g AS/ha, vorzugsweise 20-800 g AS/ha,
- (A4.5) 10 bis 1000 g AS/ha, vorzugsweise 20-800 g AS/ha,

Einige gegenüber PPO-Hemmern tolerante Pflanzen sind bereits bekannt.

Ein Beispiel für Hydroxybenzonitrile (A5) ist

(A5.1) Bromoxynil (siehe "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997, S. 149-151), d. h. 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril.

Hydroxybenzonitrile sind Photosynthesehemmer und werden üblicherweise in Aufwandmengen von 50-3000 g AS/ha, vorzugsweise 50 bis 2000 g AS/ha, insbesondere 100 bis 2500 g AS/ha eingesetzt. Baumwollpflanzen, die gegenüber Hydroxybenzonitrilen wie Bromoxynil tolerant sind, sind ebenfalls bekannt.

Als Kombinationspartner (B) kommen beispielsweise Verbindungen der Untergruppen (B1) bis (B4) in Frage:

(B1) Herbizide, die sowohl blattwirksam als auch bodenwirksam sind und gegen Gräser und Dikotyle eingesetzt werden können, beispielsweise die folgenden Verbindungen (Angabe mit dem "common name" und der Referenzstelle aus "The Pesticide Manual" 11th Ed., British Crop Protection Council 1997,

11

abgekürzt "PM"; im folgenden sind in Klammern auch bevorzugte Aufwandmengen angegeben):

- (B1.1) Norflurazon (PM, S. 886-888), d. h. 4-Chior-5-(methylamino)-2-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-3-(2H)-pyridazinon (von 500-6000, insbesondere 400-5000 g AS/ha)
- (B1.2) Fluometuron (auch "Meturon", PM, S. 578-579), d. h. N,N-Dimethyl-N'-[3-(trifluormethyl)-phenyl]-harnstoff (von 100-3000, insbesondere 200-2500 g AS/ha);
- (B1.3) Methylarsonsäure der Formel CH<sub>3</sub>As(=O)(OH)<sub>2</sub> und deren Salze wie DSMA = Dinatriumsalz oder MSMA = Mononatriumsalz von Methylarsonsäure (PM, S. 821-823) (von 500-7000, insbesondere 600-6000 g AS/ha).
- (B1.4) Diuron (PM, S. 443-445), d. h. 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethyl-harnstoff (von 100-5000, insbesondere 200-4000 g AS/ha),
- (B1.5) Cyanazine (PM, S. 280-283), d. h. 2-(4-Chlor-6-ethylamino-1,3,5-triazin-2-ylamino)-2-methyl-propionsaurenitril (von 200-5000, insbesondere, 300-4000 g AS/ha),
- (B1.6) Prometryn (Promethyrin) (PM, S. 1011-1013), d. h. N,N'-Bis(1-methylethyl)-6-methylthio)-2,4-diamino-1,3,5-triazin (von 50-5000, insbesondere 80-4000 g AS/ha),
- (B1.7) Clomazone (PM, S. 256-257), d. h. 2-(2-Chlorbenzyl)-4,4-dimethyl-1,2-isoxazolidin-3-on (von 100-2000, insbesondere 150-1800 g AS/ha),
- (B1.8) Trifluralin (PM, S. 1248-1250), d. h. 2,6-Dinitro-N,N-dipropyl-4-trifluormethyl-anilin (von 200-4000, insbesondere 300-3000 g AS/ha).
- (B1.9) Metolachior (PM, S. 833-834), d. h. 2-Chlor-N-(2-ethyl-6-methylphenyl)-N-(2-methoxy-1-methylethyl)-acetamid (von 500-5000, insbesondere 800-4000 g AS/ha),
- (B1.10) Linuron (PM, S. 751-753), d. h. 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1-methoxy1-methyl-harnstoff (von 500-5000, insbesondere 800-4000 g
  AS/ha),

12

- (B1.11) Paraquat (Salze), z. B. das Dichlorid, (PM, S. 923-925), d. h. 1,1'(dimethyl)-4,4'-Bipyridiniumdichlorid oder andere Salze (von 502000, insbesondere 450-4000 g AS/ha) und/oder
- (B1.12) Pendimethalin (PM, S. 937-939), d. h. N-(1-Ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidin (von 100-5000, insbesondere 450-4000 g AS/ha),
- (B2) Herbizide, die gegen Dikotyle eingesetzt werden können, beispielsweise die Verbindungen
  - (B2.1) Lactofen (PM, S. 747-748), d. h. 5-[2-Chlor-2-(trifluormethyl)-phenoxy]-2-nitrobenzoesäure-(2-ethoxy-1-ethyl-2-oxoethyl)-ester (von 20-500, insbesondere 30-400 g AS/ha),
  - (B2.2) Oxyfluorfen (PM, S. 919-921), d. h. 2-Chlor-1-(3-ethoxy-4-nitrophenoxy)-4-(trifluormethyl)-benzol (von 50-1500, insbesondere 80-1200 g AS/ha) und/oder
  - (B2.3) Bispyribac und dessen Salze, z. B. das Natriumsalz, (PM, S. 129-131), d. h. 2,6-Bis(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yloxy)-benzoesäure (von 5-300, insbesondere 10-200 g AS/ha) und/oder gegebenenfalls
  - (B2.4) Pyrithiobac und dessen Salze, z. B. das Natriumsalz, (PM, S. 1073-1075), d. h. 2-Chlor-6-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylthio)-benzoesäure-natriumsalz (von 5-300, insbesondere 10-200 g AS/ha),
- (B3) Herbizide, die überwiegend blattwirksam sind und gegen monokotyle Schadpflanzen eingesetzt werden können, beispielsweise die Verbindungen:
  - (B3.1) Quizalofop-P und dessen Ester wie der Ethyl- oder Tefurylester (PM, S. 1089-1092), d. h. (R)-2-[4-(6-Chlorchinoxalin-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure bzw. -ethylester bzw. -tetrahydrofurfurylester (von 10-1500, insbesondere 20-1200 g AS/ha), auch in der Form der Gemische mit dem S-Isomer, z. B. als racemisches Quizalofop und dessen Ester,
  - (B3.2) Fenoxaprop-P und dessen Ester wie der Ethylester (PM, S. 519-520), d. h. (R)-2-[4-(6-Chlorbenzoxazol-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure bzw. -ethylester (von 10-300, insbesondere 20-250 g

- AS/ha), auch in der Form der Gemische mit dem S-Isomer, z. B. als racemisches Fenoxaprop-ethyl,
- (B3.3) Fluazifop-P und dessen Ester wie der Butylester (PM, S. 556-557), d. h. (R)-2-[4-(5-Trifluormethyl-pyridyl-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure bzw. -butylester (von 20-1500, insbesondere 30-1200 g AS/ha); auch in der Form der Gemische mit dem S-Isomer, z. B. als racemisches Fluazifop-butyl,
- (B3.4) Haloxyfop und Haloxyfop-P und deren Ester wie der Methyl- oder der etotylester (PM, S. 660-663), d. h. (R,S)- bzw. (R)-2-[4-(3-Chlor-5-trifluormethyl-pyrid-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure bzw. methylester bzw. -etotylester (von 10-300, insbesondere 20-250 g AS/ha),
- (B3.5) Propaquizafop (PM, S. 1021-1022), d. h. (R)-2-[4-(6-Chlorchinoxalin-2-yloxy)-phenoxy]-propionsäure-isopropylidenamino-oxyethylester (von 10-300, insbesondere 20-250 g AS/ha) und/oder
- (B4) Herbizide, die sowohl blattwirksam als auch bodenwirksam sind und gegen monokotyle Schadpflanzen eingesetzt werden können, beispielsweise
  - (B4.1) Sethoxydim (PM, S. 1101-1103), d. h. (E,Z)-2-(1-Ethoxyiminobutyl)-5-[2-(ethylthio)-propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2enon (von 50-3000, insbesondere 100-2000 g AS/ha).
  - (B4.2) Cycloxydim (PM, S. 290-291), d. h. 2-(1-Ethoxyiminobutyl)-3-hydroxy-5-thian-3-ylcyclohex-2-enon (von 10-1000, insbesondere 30-800 g AS/ha),
  - (B4.3) Clethodim (PM, S. 250-251), d. h. 2-{(E)1-[(E)-3-Chlorallyloxyimino]-propyl}-5-[-2(ethylthio)-propyl]-3-hydroxy-cyclohex-2-enon (von 10-800, insbesondere 20-600 g AS/ha).

Die Aufwandmengen der Herbizide (B) können von Herbizid zu Herbizid stark varieieren. Als grobe Richtgröße können folgende Bereiche gelten:

Zu Verbindungen (B0): 5-2000 g AS/ha (vgl. die Angaben zur Gruppe der

Verbindungen (A)

Zu Verbindungen (B1): 50-7000 g AS/ha, vorzugsweise 20-5000 g AS/ha,

14

Zu Verbindungen (B2): 5-5000 g AS/ha, vorzugsweise 20-5000 g AS/ha, insbesondere 20-1200 g AS/ha,

Zu Verbindungen (B3): 10-1500 g AS/ha, vorzugsweise 5-500 g AS/ha,

Zu Verbindungen (B4): 10-3000 g AS/ha, vorzugsweise 5-1000 g AS/ha

Die Mengenverhältnisse der Verbindungen (A) und (B) ergeben sich aus den genannten Aufwandmengen für die Einzelstoffe und sind beispielsweise folgende Mengenverhältnisse von besonderem Interesse:

(A):(B) im Bereich von 400:1 bis 1:1000, vorzugsweise von 200:1 bis 1:100,

(A):(B0) vorzugsweise von 400:1 bis 1:400, insbesondere 200:1 bis 1:200.

(A1):(B1) von 300:1 bis 1:400, vorzugsweise 200:1 bis 1:300, insbesondere 100:1 bis 1:50, ganz besonders von 50:1 bis 1:20,

(A1):(B2) von 500:1 bis 1:100, vorzugsweise von 100:1 bis 1:50, insbesondere von 50:1 bis 1:20,

(A1):(B3) von 400:1 bis 1:400, vorzugsweise von 200:1 bis 1:200, insbesondere von 200:1 bis 1:100,

(A1):(B4) von 200:1 bis 1:200, vorzugsweise von 200:1 bis 1:100, insbesondere von 100:1 bis 1:50,

(A2):(B1) von 200:1 bis 1:50, vorzugsweise 100:1 bis 1:50, insbesondere von 60:1 bis 1:20,

(A2):(B2) von 400:1 bis 1:100, vorzugsweise von 200:1 bis 1:50, insbesondere von 60:1 bis 1:20,

(A2):(B3) von 500:1 bis 1:100, vorzugsweise von 200:1 bis 1:100, insbesondere von 100:1 bis 1:50,

(A2):(B4) von 300:1 bis 1:100, vorzugsweise von 200:1 bis 1:70, insbesondere von 100:1 bis 1:50,

(A3):(B1) von 20:1 bis 1:500, vorzugsweise 10:1 bis 1:100, insbesondere 5:1 bis 1:20, (A3):(B2) von 100:1 bis 1:500, vorzugsweise 100:1 bis 1:200, insbesondere von 10:1 bis 1:100,

(A3):(B3) von 50:1 bis 1:200, vorzugsweise 50:1 bis 1:50, insbesondere von 20:1 bis 1:20,

- (A3):(B4) von 40:1 bis 1:300, vorzugsweise von 20:1 bis 1:100, insbesondere von 10:1 bis 1:50,
- (A4):(B1) von 100:1 bis 1:1000, vorzugsweise von 20:1 bis 1:1000, insbesondere von 10:1 bis 1:500,
- (A4):(B2) von 100:1 bis 1:1000, vorzugsweise von 20:1 bis 1:1000, insbesondere von 10:1 bis 1:500,
- (A4):(B3) von 100:1 bis 1:200, vorzugsweise von 50:1 bis 1:100, insbesondere von 10:1 bis 1:20,
- (A4):(B4) von 50:1 bis 1:300, vorzugsweise von 20:1 bis 1:200, insbesondere von 10:1 bis 1:100,
- (A5):(B1) vorzugsweise von 100:1 bis 1:100, insbesondere von 10:1 bis 1:10,
- (A5):(B2) von 500:1 bis 1:150, vorzugsweise von 100:1 bis 1:100, insbesondere von 10:1 bis 1:10,
- (A5):(B3) vorzugsweise von 400:1 bis 1:10, insbesondere von 100:1 bis 1:5, (A5):(B4) von 400:1 bis 1:50, vorzugsweise von 200:1 bis 1:20, insbesondere von 100:1 bis 1:10.

Von besonderem Interesse ist die Anwendung der Kombinationen

$$(A1.1) + (B1.1), (A1.1) + (B1.2), (A1.1) + (B1.3), (A1.1) + (B1.4), (A1.1) + (B1.5), (A1.1) + (B1.6), (A1.1) + (B1.7), (A1.1) + (B1.8), (A1.1) + (B1.9), (A1.1) + (B1.10), (A1.1) + (B1.11), (A1.1) + (B1.12),$$

$$(A1.1) + (B2.1), (A1.1) + (B2.2), (A1.1) + (B2.3), (A1.1) + (B2.4),$$

$$(A1.2) + (B2.1), (A1.2) + (B2.2), (A1.2) + (B2.3), (A1.2) + (B2.4),$$

$$(A1.1) + (B3.1), (A1.1) + (B3.2), (A1.1) + (B3.3), (A1.1) + (B3.4), (A1.1) + (B3.5),$$

$$(A1.2) + (B3.1), (A1.2) + (B3.2), (A1.2) + (B3.3), (A1.2) + (B3.4), (A1.2) + (B3.5),$$

$$(A1.1) + (B4.1), (A1.1) + (B4.2), (A1.1) + (B4.3),$$

$$(A1.2) + (B4.1), (A1.2) + (B4.2), (A1.2) + (B4.3),$$

16
(A2.2) + (B1.1), (A2.2) + (B1.2), (A2.2) + (B1.3), (A2.2) + (B1.4), (A2.2) + (B1.5), (A2.2) + (B1.6), (A2.2) + (B1.7), (A2.2) + (B1.8), (A2.2) + (B1.9), (A2.2) + (B1.10), (A2.2) + (B1.11), (A1.1) + (B1.12), (A2.2) + (B2.1), (A2.2) + (B2.2), (A2.2) + (B2.3), (A2.2) + (B2.4), (A2.2) + (B3.1), (A2.2) + (B3.2), (A2.2) + (B3.3), (A2.2) + (B3.4), (A2.2) + (B3.5), (A2.2) + (B4.1), (A2.2) + (B4.2), (A2.2) + (B4.3).

Im Falle der Kombination einer Verbindung (A) mit einer oder mehreren Verbindungen (B0) handelt es sich definitionsgemäß um eine Kombination von zwei oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe (A). Wegen der breitwirksamen Herbizide (A) setzt eine solche Kombination voraus, daß die transgenen Pflanzen oder Mutanten kreuzresistent gegenüber verschiedenen Herbiziden (A) sind. Derartige Kreuzresistenzen bei transgenen Pflanzen sind bereits bekannt; vgl. WO-A-98/20144.

In Einzelfällen kann es sinnvoll sein, eine oder mehrere der Verbindungen (A) mit mehreren Verbindungen (B), vorzugsweise aus den Klassen (B1), (B2), (B3) und (B4) zu kombinieren.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kombinationen zusammen mit anderen Wirkstoffen beispielsweise aus der Gruppe der Safener, Fungizide, Insektizide und Pflanzenwachstumsregulatoren oder aus der Gruppe der im Pflanzenschutz üblichen Zusatzstoffe und Formulierungshilfsmittel eingesetzt werden. Zusatzstoffe sind beispielsweise Düngemittel und Farbstoffe.

Bevorzugt sind Herbizid-Kombinationen aus einer oder mehreren Verbindungen (A) mit einer oder mehreren Verbindungen der Gruppe (B1) oder (B2) oder (B3) oder (B4). Weiter bevorzugt sind Kombinationen von einer oder mehreren Verbindungen (A), z.B. (A1.2) + (A2.2), vorzugsweise einer Verbindung (A), mit einer oder mehreren Verbindungen (B) nach dem Schema:

$$(A) + (B1) + (B2), (A) + (B1) + (B3), (A) + (B1) + (B4), (A) + (B2) + (B3),$$

$$(A) + (B2) + (B4), (A) + (B3) + (B4), (A) + (B1) + (B2) + (B3),$$

$$(A) + (B1) + (B2) + (B4), (A) + (B1) + (B3) + (B4), (A) + (B2) + (B3) + (B4).$$

WO 00/08937

17

Dabei sind auch solche Kombinationen erfindungsgemäß, denen noch ein oder mehrere weitere Wirkstoffe anderer Struktur [Wirkstoffe (C)] zugesetzt werden wie

$$(A) + (B1) + (C), (A) + (B2) + (C), (A) + (B3) + (C) oder (A) + (B4) + (C),$$

$$(A) + (B1) + (B2) + (C), (A) + (B1) + (B3) + (C), (A) + (B1) + (B4) + (C),$$

$$(A) + (B2) + (B4) + (C)$$
, oder  $(A) + (B3) + (B4) + (C)$ .

Für Kombinationen der letztgenannten Art mit drei oder mehr Wirkstoffen gelten die nachstehend insbesondere für erfindungsgemäße Zweierkombinationen erläuterten bevorzugten Bedingungen in erster Linie ebenfalls, sofern darin die erfindungsgemäßen Zweierkombinationen enthalten sind und bezüglich der betreffenden Zweierkombination.

Von besonderem Interesse ist auch die erfindungsgemäße Verwendung der Kombinationen mit einem Herbizid aus der Gruppe (A), vorzugsweise (A1.2) oder (A2.2), insbesondere (A1.2) und mit einem oder mehreren Herbiziden, vorzugsweise einem Herbizid, aus der Gruppe

- (B0') einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A)
- (B1') Methylarsonsäure, Diuron, Cyanazine, Clomazone, Trifluralin, Paraquat und/oder Pendimethalin und/oder
- (B2') Lactofen, Oxyfluorfen und/oder Bispyribac und/oder gegebenenfalls
  Pyrithiobac und/oder
- (B3') Quizalofop-P und dessen Ester, Quizalofop und dessen Ester, Fenoxaprop-P und dessen Ester, Fenoxaprop und dessen Ester, Fluazifop-P und dessen Ester, Fluazifop und dessen Ester, Haloxyfop und dessen Ester und/oder Haloxyfop-P und dessen Ester und/oder
- (B4') Sethoxydim, Cycloxydim und/oder Clethodim.

Bevorzugt sind dabei die Kombinationen aus der jeweiligen Komponente (A) mit einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe (B1'), (B2'), B3') oder (B4'). Weiter bevorzugt sind die Kombinationen (A)+(B1')+(B2'), (A)+(B1')+(B3'), (A)+(B2')+(B3'), (A)+(B2')+(B4') oder (A)+(B3')+(B4').

Die erfindungsgemäßen Kombinationen (= herbiziden Mittel) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich

wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffe gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaat-, Vorauflauf- oder Nachauflaufverfahren ausgebracht werden. Bevorzugt ist die Anwendung im Nachauflaufverfahren oder im frühen Nachsaat-Vorauflaufverfahren.

Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Verbindungen kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll. Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. Echinochloa spp., Setaria spp., Digitaria spp., Brachilisia spp., Sorghum spp. und Cynodon spp. gut erfaßt, aber auch Agropyron spp., Wildgetreideformen, Avena spp., Alopecurus spp., Lolium spp., Phalaris spp., Poa spp., sowie Cyperusarten und imperata.

Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. Chenopodium spp., Amaranthus spp., Solanum spp., Datura spp., Cupsella spp. und Cirsium spp.,

aber auch Abutilon spp., Chrysanthemum spp., Matricaria spp., Kochia spp., Veronica spp., Viola spp., Anthemis spp., Stellaria spp., Thiaspi spp., Galium spp., Ipomoea spp., Lamium spp., Pharbitis spp., Sida spp., Sinapis spp., Convolvulus, Rumex und Artemisia.

Werden die erfindungsgemäßen Verbindungen vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation der Wirkstoffe auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf

diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt wird.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel zeichnen sich im Vergleich zu den Einzelpräparaten durch eine schneller einsetzende und länger andauernde herbizide Wirkung aus. Die Regenfestigkeit der Wirkstoffe in den erfindungsgemäßen Kombinationen ist in der Regel günstig. Als besonderer Vorteil fällt ins Gewicht, daß die in den Kombinationen verwendeten und wirksamen Dosierungen von Verbindungen (A) und (B) so gering eingestellt werden können, daß ihre Bodenwirkung optimal ist. Somit wird deren Einsatz nicht nur in empfindlichen Kulturen erst möglich, sondern Grundwasser-Kontaminationen werden praktisch vermieden. Durch die erfindungsgemäßen Kombination von Wirkstoffen wird eine erhebliche Reduzierung der nötigen Aufwandmenge der Wirkstoffe ermöglicht.

Bei der gemeinsamer Anwendung von Herbiziden des Typs (A)+(B) treten überadditive (= synergistische) Effekte auf. Dabei ist die Wirkung in den Kombinationen stärker als die zu erwartende Summe der Wirkungen der eingesetzten Einzelherbizide. Die synergistischen Effekte erlauben eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, einen schnelleren Eintritt der herbiziden Wirkung, eine längere Dauerwirkung, eine bessere Kontrolle der Schadpflanzen mit nur einer bzw. wenigen Applikationen sowie eine Ausweitung des möglichen Anwendungszeitraumes. Teilweise wird durch den Einsatz der Mittel auch die Menge an schädlichen Inhaltsstoffen in der Kulturpflanze, wie Stickstoff oder Ölsäure, reduziert.

Die genannten Eigenschaften und Vorteile sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch diese neuen Kombinationen hinsichtlich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen.

Obgleich die erfindungsgemäßen Verbindungen eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden die toleranten bzw. kreuztoleranten Baumwollpflanzen nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt.

PCT/EP99/05797

Darüberhinaus weisen die erfindungsgemäßen Mittel teilweise hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei den Baumwollpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeneigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Steuerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die Mittel zur Bekämpfung von Schadpflanzen in bekannten toleranten oder kreuztoleranten Baumwollkulturen oder noch zu entwickelnden toleranten oder gentechnisch veränderten Baumwollkulturen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, neben den Resistenzen gegenüber den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise durch Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Ölgehalt oder veränderter Qualität, z. B. anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Herkömmliche Wege zur Herstellung neuer Pflanzen, die im Vergleich zu bisher vorkommenden Pflanzen modifizierte Eigenschaften aufweisen, bestehen beispielsweise in klassischen Züchtungsverfahren und der Erzeugung von Mutanten. Alternativ können neue Pflanzen mit veränderten Eigenschaften mit Hilfe gentechnischer Verfahren erzeugt werden (siehe z. B. EP-A-0221044, EP-A-0131624). Beschrieben wurden beispielsweise in mehreren Fällen

 gentechnische Veränderungen von Kulturpflanzen zwecks Modifikation der in den Pflanzen synthetisierten Stärke (z. B. WO 92/11376, WO 92/14827, WO 91/19806),

21

- transgene Kulturpflanzen, welche Resistenzen gegen andere Herbizide aufweisen, beispielsweise gegen Sulfonylharnstoffe (EP-A-0257993, US-A-5013659),
- transgene Kulturpflanzen, mit der Fähigkeit
   Bacillus thuringiensis-Toxine (Bt-Toxine) zu produzieren, welche die
   Pflanzen gegen bestimmte Schädlinge resistent machen (EP-A-0142924, EP-A-0193259).
- transgene Kulturpflanzen mit modifizierter Fettsäurezusammensetzung (WO 91/13972).

Zahlreiche molekularbiologische Techniken, mit denen neue transgene Pflanzen mit veränderten Eigenschaften hergestellt werden können, sind im Prinzip bekannt; siehe z.B. Sambrook et al., 1989, Molecular Cloning, A Laboratory Manual, 2. Aufl. Cold Spring Harbor Laboratory Press, Cold Spring Harbor, NY; oder Winnacker "Gene und Klone", VCH Weinheim 2. Auflage 1996 oder Christou, "Trends in Plant Science" 1 (1996) 423-431).

Für derartige gentechnische Manipulationen können Nucleinsäuremoleküle in Plasmide eingebracht werden, die eine Mutagenese oder eine Sequenzveränderung durch Rekombination von DNA-Sequenzen erlauben. Mit Hilfe der obengenannten Standardverfahren können z. B. Basenaustausche vorgenommen, Teilsequenzen entfernt oder natürliche oder synthetische Sequenzen hinzugefügt werden. Für die Verbindung der DNA-Fragmente untereinander können an die Fragmente Adaptoren oder Linker angesetzt werden.

Die Herstellung von Pflanzenzellen mit einer verringerten Aktivität eines Genprodukts kann beispielsweise erzielt werden durch die Expression mindestens einer entsprechenden antisense-RNA, einer sense-RNA zur Erzielung eines Cosuppressionseffektes oder die Expression mindestens eines entsprechend konstruierten Ribozyms, das spezifisch Transkripte des obengenannten Genprodukts spaltet.

Hierzu können zum einen DNA-Moleküle verwendet werden, die die gesamte codierende Sequenz eines Genprodukts einschließlich eventuell vorhandener

22

flankierender Sequenzen umfassen, als auch DNA-Moleküle, die nur Teile der codierenden Sequenz umfassen, wobei diese Teile lang genug sein müssen, um in den Zellen einen antisense-Effekt zu bewirken. Möglich ist auch die Verwendung von DNA-Sequenzen, die einen hohen Grad an Homologie zu den codierenden Sequenzen eines Genprodukts aufweisen, aber nicht vollkommen identisch sind.

Bei der Expression von Nucleinsäuremolekülen in Pflanzen kann das synthetisierte Protein in jedem beliebigen Kompartiment der pflanzlichen Zelle lokalisiert sein. Um aber die Lokalisation in einem bestimmten Kompartiment zu erreichen, kann z. B. die codierende Region mit DNA-Sequenzen verknüpft werden, die die Lokalisierung in einem bestimmten Kompartiment gewährleisten. Derartige Sequenzen sind dem Fachmann bekannt (siehe beispielsweise Braun et al., EMBO J. 11 (1992), 3219-3227; Wolter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 85 (1988), 846-850; Sonnewald et al., Plant J. 1 (1991), 95-106).

Die transgenen Pflanzenzellen können nach bekannten Techniken zu ganzen Pflanzen regeneriert werden. Bei den transgenen Pflanzen kann es sich prinzipiell um Pflanzen jeder beliebigen Pflanzenspezies handeln, d.h. sowohl monokotyle als auch dikotyle Pflanzen.

So sind transgene Pflanzen erhältlich, die veränderte Eigenschaften durch Überexpression, Suppression oder Inhibierung homologer (= natürlicher) Gene oder Gensequenzen oder Expression heterologer (= fremder) Gene oder Gensequenzen aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in toleranten Baumwollkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere Herbizide des Typs (A) mit einem oder mehreren Herbiziden des Typs (B) auf die Schadpflanzen, Pflanzenteile davon oder die Anbaufläche appliziert.

Gegenstand der Erfindung sind auch die neuen Kombinationen aus Verbindungen (A)+(B) und diese enthaltende herbizide Mittel.

23

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als Mischformulierungen der zwei Komponenten, gegebenenfalls mit weiteren Wirkstoffen, Zusatzstoffen und/oder üblichen Formulierungshilfsmitteln vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten oder partiell getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

Die Verbindungen (A) und (B) oder deren Kombinationen können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als allgemeine Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SL), Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate zur Boden- oder Streuapplikation oder wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln oder Wachse.

Die einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry"; 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridegewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte",

24

Wiss. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1976, Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie anderen Herbiziden, Fungiziden oder Insektiziden, sowie Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver (benetzbare Pulver) sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Tenside ionischer oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiermittel), z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyethoxylierte Fettalkohole oder -Fettamine, Alkansulfonate oder Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffs in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffe unter Zusatz von einem oder mehreren ionischen oder nichtionischen Tensiden (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffs mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem

25

Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden. Wasserdispergierbare Granulate werden in der Regel nach Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gewichtsprozent, insbesondere 2 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe der Typen A und/oder B, wobei je nach Formulierungsart folgende Konzentrationen üblich sind:

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration z.B. 5 bis 80 Gew.-%, betragen.

Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-% Wirkstoff.

Bei Granulaten wie dispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 10 und 90 Gew.-%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Farb- und Trägerstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und Mittel, die den pH-Wert oder die Viskosität beeinflussen.

Beispielsweise ist bekannt, daß die Wirkung von Glufosinate-ammonium (A1.2) ebenso wie die seines L-Enantiomeren durch oberflächenaktive Substanzen verbessert werden kann, vorzugsweise durch Netzmittel aus der Reihe der Alkyl-polyglykolethersulfate, die beispielsweise 10 bis 18 C-Atomen enthalten und in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze, aber auch als Magnesiumsalz verwendet werden, wie C<sub>12</sub>/C<sub>14</sub>-

26

Fettalkohol-diglykolethersulfat-Natrium (®Genapol LRO, Hoechst); siehe EP-A-0476555, EP-A-0048436, EP-A-0336151 oder US-A-4,400,196 sowie Proc. EWRS Symp. "Factors Affecting Herbicidal Activity and Selectivity", 227 - 232 (1988). Weiterhin ist bekannt, daß Alkyl-polyglykolethersulfate auch als Penetrationshilfsmittel und Wirkungsverstärker für eine Reihe anderer Herbizide, unter anderem auch für Herbizide aus der Reihe der Imidazolinone geeignet sind; siehe EP-A-0502014.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate, sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Die Wirkstoffe können auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche (Ackerboden) ausgebracht werden, vorzugsweise auf die grünen Pflanzen und Pflanzenteile und gegebenenfalls zusätzlich auf den Ackerboden.

Eine Möglichkeit der Anwendung ist die gemeinsame Ausbringung der Wirkstoffe in Form von Tankmischungen, wobei die optimal formulierten konzentrierten Formulierungen der Einzelwirkstoffe gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Eine gemeinsame herbizide Formulierung der erfindungsgemäßen Kombination an Wirkstoffen (A) und (B) hat den Vorteil der leichteren Anwendbarkeit, weil die Mengen der Komponenten bereits im richtigen Verhältnis zueinander eingestellt sind. Außerdem können die Hilfsmittel in der Formulierung aufeinander optimal abgestimmt werden, während ein Tank-mix von unterschiedlichen Formulierungen unerwünschte Kombinationen von Hilfstoffen ergeben kann.

A. Formulierungsbeispiele allgemeiner Art

- Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile eines
   Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.
- b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 25 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs, 64 Gew.-Teile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoylmethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.
- c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether (®Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isotridecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z.B. ca. 255 bis 277 C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.
- d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertem Nonylphenol als Emulgator.
- e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man 75 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs,
  - 10 Gew.-Teile ligninsulfonsaures Calcium,
  - 5 Gew.-Teile NatriumlauryIsulfat,
  - 3 Gew.-Teile Polyvinylalkohol und
  - 7 Gew.-Teile Kaolin
  - mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.
- f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man
   25 Gew.-Teile eines Wirkstoffs/Wirksstoffgemischs,
   5 Gew.-Teile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,

28

2 Gew.-Teile oleoylmethyltaurinsaures Natrium,

1 Gew.-Teil Polyvinylalkohol,

17 Gew.-Teile Calciumcarbonat und

50 Gew.-Teile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

#### Biologische Beispiele

## 1. Unkrautwirkung im Vorauflauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen werden in Papptöpfen in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Die in Form von konzentrierten wäßrigen Lösungen, benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentraten formulierten Mittel werden dann als wäßrige Lösung, Suspension bzw. Emulsion mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert. Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. Auflaufschäden erfolgt nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Wie die Testergebnisse zeigen, weisen die erfindungsgemäßen Mittel eine gute herbizide Vorauflaufwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf.

Dabei werden häufig Wirkungen der erfindungsgemäßen Kombinationen beobachtet, die die formale Summe der Wirkungen bei Einzelapplikation der Herbizide übertreffen (= synergistische Wirkung).

Wenn die beobachteten Wirkungswerte bereits die formale Summe (=  $E^A$ ) der Werte zu den Versuchen mit Einzelapplikationen übertreffen, dann übertreffen sie den Erwartungswert nach Colby (=  $E^C$ ) ebenfalls, der sich nach folgender Formel errechnet

29

und ebenfalls als Hinweis auf Synergismus angesehen wird (vgl. S. R. Colby; in Weeds 15 (1967) S. 20 bis 22):

 $E = A + B - (A \cdot B/100)$ 

Dabei bedeuten: A, B = Wirkung der Wirkstoffe A bzw. in % bei a bzw. b g AS/ha; E = Erwartungswert in % bei a+b g AS/ha.

Die beobachteten Werte der Versuche zeigen bei geeigneten niedrigen Dosierungen eine Wirkung der Kombinationen, die über den Erwartungswerten nach Colby liegen.

## 2. Unkrautwirkung im Nachauflauf

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern werden in Papptöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelt. Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Mittel werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 bis 800 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen auch im Nachauflauf eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräuter auf.

Dabei werden häufig Wirkungen der erfindungsgemäßen Kombinationen beobachtet, die die formale Summe der Wirkungen bei Einzelapplikation der Herbizide übertreffen. Die beobachteten Werte der Versuche zeigen bei geeigneten niedrigen Dosierungen eine Wirkung der Kombinationen, die über den Erwartungswerten nach Colby (vgl. Bonitur in Beispiel 1) liegen.

#### 3. Herbizide Wirkung und Kulturpflanzenverträglichkeit (Feldversuch)

Pflanzen von transgener Baumwolle mit einer Resistenz gegen ein oder mehrere Herbizide (A) wurden zusammen mit typischen Unkrautpflanzen im Freiland auf Parzellen der Größe 2 x 5m unter natürlichen Freilandbedingungen herangezogen;

alternativ stellte sich beim Heranziehen der Baumwollpflanzen die Verunkrautung natürlich ein. Die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Mitteln und zur Kontrolle separat mit alleiniger Applikation der Komponentenwirkstoffe erfolgte unter Standardbedingungen mit einem Parzellen-Spritzgerät bei einer Wasseraufwandmenge von 200-300 Liter je Hektar in Parallelversuchen gemäß dem Schema aus Tabelle 1, d. h. im Vorsaat-Vorauflauf, im Nachsaat-Vorauflauf oder im Nachauflauf im frühen, mittleren oder späten Stadium.

Tabelle 1: Anwendungsschema - Beispiele

Applikation der	Vorsaat	Vorauflauf	Nachauflauf	Nachauflauf	Nachauflauf
Wirkstoffe		nach Saat	1-2-Blatt	2-4-Blatt	6-Blatt
kombiniert	(A)+(B)				
u		(A)+(B)			<del> </del>
и			(A)+(B)		
u				(A)+(B)	
u					(A)+(B)
sequentieli	(A)		(B)		
(L		(A)	(B)		
u		(A)		(B)	<del></del>
u		(A)	(A)	(B)	
u		(A)		(B)	(B)
u		(A)		(A)+(B)	<del> </del>
u	(B)		(A)		
u		(B)		(A)+(B)	
u	(A)+(B)		(A)+(B)		
u	(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)		
ħ		(A)+(B)	(A)+(B)		
44		(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)	
Ħ		(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)
и			(A)+(B)	(A)+(B)	
u			(A)+(B)	(A)+(B)	(A)+(B)
u				(A)+(B)	(A)+(B)

Im Abstand von 2, 4, 6 und 8 Wochen nach Applikation wurde die herbizide Wirksamkeit der Wirkstoffe bzw. Wirkstoffmischungen anhand der behandelten Parzellen im Vergleich zu unbehandelten Kontroll-Parzellen visuell bonitiert. Dabei wurde Schädigung und Entwicklung aller oberirdischen Pflanzenteile erfaßt. Die Bonitierung erfolgte nach einer Prozentskala (100% Wirkung = alle Pflanzen

abgestorben; 50 % Wirkung = 50% der Pflanzen und grünen Pflanzenteile abgestorben; 0 % Wirkung = keine erkennbare Wirkung = wie Kontrollparzelle. Die Boniturwerte von jeweils 4 Parzellen wurden gemittelt.

Der Vergleich zeigte, daß die erfindungsgemäßen Kombinationen meist mehr, teilweise erheblich mehr herbizide Wirkung aufweisen als die Summe der Wirkungen der Einzelherbizide. Die Wirkungen lagen in wesentlichen Abschnitten des Boniturzeitraums über den Erwartungswerten nach Colby (vgl. Bonitur in Beispiel 1) und weisen deshalb auf einen Synergismus hin. Die Baumwollpflanzen dagegen wurden infolge der Behandlungen mit den herbiziden Mitteln nicht oder nur unwesentlich geschädigt.

In den nachfolgenden Tabellen allgemein verwendete Abkürzungen:

g AS/ha = Gramm Aktivsubstanz (100 % Wirkstoff) pro Hektar

EA = Summe der herbiziden Wirkungen der Einzelapplikationen

EC = Erwartungswert nach Colby (vgl. Bonitur zu Tabelle 1)

Tabelle 2: Herbizide Wirkung im Feldversuch in Baumwolle

	Dosis <sup>1)</sup>	Herbizide Wirkung <sup>2</sup> ) (%) gegen		
Wirkstoff(e)	g AS/ha	Echinocloa colonum	Datura stramonium	
(A1.2)	450	0	75	
	600	15	90	
	1000	30	100	
(B1.9)	930	88	0	
A1.2) + (B1.9)	450 +930	94	97	

Abkürzungen zu Tabelle 2:

1) = Applikation im 4-5-Blattstadium 2) = Bonitur 3 Wochen nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium (B1.9) = Metolachlor

Tabelle 3: Herbizide Wirkung im Feldversuch in Baumwolle

33

		33
Wirkstoff(e)	Dosis <sup>1)</sup>	Herbizide Wirkung <sup>2</sup> ) (%) gegen
	g AS/ha	Sorghum halepense
(A1.2)	500	53
•	300	15
(B4.2)	125	58
(A1.2) + (B4.2)	300+125	100 (E = 73)

## Abkürzungen zu Tabelle 3:

1) = Applikation im 4-Blattstadium 2) = Bonitur 30 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B4.2) = Cycloxydim

Die behandelte Baumwollkultur zeigte keine wesentlichen Schäden.

Tabelle 4: Herbizide Wirkung im Feldversuch in Baumwolle

Wirkstoff(e)	Dosis <sup>1)</sup>	Herbizide Wirkung <sup>2</sup> ) (%) gegen	
	g AS/ha	Abutilon theophrasti	
(A1.2)	300	30	
(B2.1)	120	45	
(A1.2) + (B2.1)	300+120	83 (E = 75)	

## Abkürzungen zu Tabelle 4:

1) = Applikation im 4-5-Blattstadium 2) = Bonitur 27 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B2.1) = Lactofen

Die behandelte Baumwollkultur zeigte keine wesentlichen Schäden.

34
Tabelle 5: Herbizide Wirkung im Feldversuch in Baumwolle

Wirkstoff(e)	Dosis <sup>1)</sup>	Herbizide Wirkung <sup>2)</sup> (%) gegen
	g AS/ha	Ipomoea hederacea
(A1.2)	600	75
	400	43
(B1.12)	925	42
(A1.2) + (B1.12)	400 + 925	100 (E <sup>A</sup> = 85)
(B2.4)	105	42
(A1.2) + (B2.4)	400 + 105	95 (E <sup>A</sup> = 85)
(B1.2)	1120	37
(A1.2) + (B1.2)	400 + 1120	88 (E <sup>A</sup> = 80)
(A3.5)	35	42
(A1.2) + (A3.5)	400 + 35	93 (E <sup>A</sup> = 85)
(B5.1)	560	32
(A1.2) + (B5.1)	400 + 560	78 (E <sup>A</sup> = 75)

# Abkürzungen zu Tabelle 5:

1) = Applikation im 4-Blattstadium

2) = Bonitur 23 Tage nach Applikation

(A1.2) = Glufosinate-ammonium

(B1.12) = Pendimethalin

(B2.4) = Pyrithiobac

(B1.2) = Fluometuron

(A3.5) = Imazamox

(B5.1) = Bromoxynil

35

### Patentansprüche

1. Verwendung von Herbizid-Kombinationen zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Baumwollkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweilige Herbizid-Kombination einen wirksamen Gehalt an

(A) einem breitwirksamen Herbizid aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus
 (A1) Verbindungen der Formeln (A1),

worin Z einen Rest der Formel -OH oder einen Peptidrest der Formel

- -NHCH(CH<sub>3</sub>)CONHCH(CH<sub>3</sub>)COOH oder
- -NHCH(CH<sub>3</sub>)CONHCH[CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]COOH bedeutet, und deren Estern und Salzen und anderen Phosphinothricin-derivaten.
- (A2) Verbindungen der Formel (A2) und deren Estern und Salzen,

$$\begin{array}{c|c}
O & O \\
HO \longrightarrow P \longrightarrow CH_2 \longrightarrow C \longrightarrow OH \\
OH \longrightarrow OH$$
(A2)

- (A3) Imidazolinonen und deren Salzen und
- (A4) herbiziden Azolen aus der Gruppe der Hemmstoffe der Protoporphyrinogen-oxidase (PPO-Hemmstoffe) und
- (A5) Hydroxybenzonitrile wie Bromoxynil besteht,

und

- (B) einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe der Verbindungen, welche aus
  - (B0) einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) oder

WO 00/08937 PCT/EP99/05797

- (B1) gegen monokotyle und dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung oder
- (B2) gegen dikotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit überwiegend Blattwirkung oder
- (B3) gegen monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit überwiegend Blattwirkung oder
- (B4) gegen überwiegend monokotyle Schadpflanzen wirksamen Herbiziden mit Blatt- und Bodenwirkung

oder aus Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B0) bis (B4) besteht.

aufweist und die Baumwollkulturen gegenüber den in der Kombination enthaltenen Herbiziden (A) und (B), gegebenenfalls in Gegenwart von Safenern, tolerant sind.

- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirkstoff (A) Glufosinate-ammonium eingesetzt wird.
  - 3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Wirkstoff (A) Glyphosate-isopropylammonium eingesetzt wird.
  - 4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (B) ein oder mehrere Herbizide aus der Gruppe
  - (B0) Herbizide (A) aus der Gruppe der Herbizide (A1) bis (A5), die nicht mit dem der Komponente (A) identisch sind,
  - (B1) Norflurazon, Fluometuron, Methylarsonsäure und deren Salze, Diuron,
    Cyanazine, Prometryn, Clomazone, Trifluralin, Metolachlor, Linuron, Paraquat
    (Salze) und Pendimethalin,
  - (B2) Lactofen, Oxyfluorfen, Bispyribac und dessen Salze und Pyrithiobac und dessen Salze,
  - (B3) Quizalofop-P und dessen Ester, Quizalofop und dessen Ester, Fenoxaprop-P und dessen Ester, Fenoxaprop und dessen Ester, Fluazifop-P und dessen Ester, Fluazifop und dessen Ester, Haloxyfop und dessen Ester, Haloxyfop-P und deren Ester, Propaguizafop und
  - (B4) Sethoxydim, Cycloxydim und Clethodim eingesetzt wird.

WO 00/08937 PCT/EP99/05797

- 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Herbizid-Kombination weiterer Pflanzenschutzmittelwirkstoffe enthält.
- 6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Herbizid-Kombination im Pflanzenschutz übliche Hilfsstoffe und Formulierungshilfsmittel enthält.
- 7. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen in toleranten Baumwollkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Herbizide der Herbizid-Kombination, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gemeinsam oder getrennt im Vorauflauf, Nachauflauf oder im Vor- und Nachauflauf auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert.
- 8. Herbizide Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination aus einem oder mehreren Herbiziden (A), definiert gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, und
- einem oder mehreren Herbiziden aus der Gruppe
- (B0') einem oder mehreren strukturell anderen Herbiziden aus der genannten Gruppe (A) oder
- (B1') Methylarsonsäure, Diuron, Cyanazine, Clomazone, Trifluralin, Paraquat und Pendimethalin oder
- (B2') Lactofen, Oxyfluorfen und/oder Bispyribac und Pyrithiobac oder
- (B3') Quizalofop-P und dessen Ester, Quizalofop und dessen Ester, Fenoxaprop-P und dessen Ester, Fenoxaprop und dessen Ester, Fluazifop-P und dessen Ester, Fluazifop und dessen Ester, Haloxyfop und dessen Ester und Haloxyfop-P und dessen Ester oder
- (B4') Sethoxydim, Cycloxydim und/oder Clethodim oder aus Herbiziden aus mehreren der Gruppen (B0') bis (B4') und gegebenenfalls im Pflanzenschutz übliche Zusatzstoffe und Formulierungshilfsmittel enthält.
- 9. Verwendung der nach Anspruch 8 definierten Zusammensetzung zur Wachstumsregulierung von Baumwollpflanzen.

 Verwendung der nach Anspruch 8 definierten Zusammensetzung zur Beeinflussung des Ertrags oder der Inhaltstoffe von Baumwollpflanzen.

Internetton: plication No

PCT/EP 99/05797 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N57/20 //(A01N57/20,47:38,47:30,43:54,43:50,43:18,37:40, 37:22,33:18) According to International Petent Clessification (IPC) or to both national classification and IPC Minimum documentation seerched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic dete bees consulted during the internetional seerch (name of data base end, where prectical, seerch terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category \* Citation of document, with indication, where appropriete, of the relevant pessagee Relevant to cleim No. X WO 98 09525 A (CIBA GEIGY AG ; LUTZ HANS 1-7 PETER (CH); LEE BRUCE (DE); ZOSCHKE ANDRE) 12 March 1998 (1998-03-12) cited in the application γ page 1 -page 3, paragraph 4 1-10 page 9, paragraph 2; claims 1,7,8 γ EP 0 252 237 A (HOECHST AG) 1-8 13 January 1988 (1988-01-13) page 3, line 1 - line 19 page 3, line 59 -page 6, line 7 page 6, line 20 - line 30 Further documents ere listed in the continuation of box C. Patent femily members ere listed in annex. Special categories of cited documents: "T" leter document published after the internetional tiling dete or priority date and not in conflict with the application but cited to understend the principle or theory underlying the "A" document defining the general etete of the lert which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the internetional "X" document of perticular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is teken alone "L" document which mey throw doubts on priority claim(s) or which ie cited to establish the publication date of enother citedion or other epecial reason (as specified) "document of particular relevence; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documenta, such combination being obvious to a person skilled in the ert. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document published prior to the Internetional tiling date but leter than the priority date claimed "&" document member of the same patent femily Date of the actuel completion of the internetional search Date of mailing of the Internetional eeerch report 19 January 2000 01/02/2000 Name and mailing address of the tSA Authorized officer Europeen Patent Office, P.B. 5818 Patentleen 2 NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

1

Muellners, W

Internationa plication No
PCT/EP 99/05797

		PCT/EP 99/05797
	etion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE CABA 'Online! Commonwealth Agricultural Bureau1998 ANDERSON, D. ET AL: "Field evaluation of cotton transformed for tolerance to imidazolinone herbicides" retrieved from STN Database accession no. 72171 XP002128109 abstract & 1997 PROCEEDINGS BELTWIDE COTTON CONFERENCES, NEW ORLEANS, LA, USA, JANUARY 6-10, 1997: VOLUME 1, (1997) PP. 412-414. 2 REF. PUBLISHER: NATIONAL COTTON COUNCIL. MEMPHIS MEETING INFO.: 1997 PROCEEDINGS BELTWIDE COTTON CONFERENCES, NEW ORLEANS, LA, USA,	1-8
<b>(</b> ,P	J.G. Boswell Company, Corcoran, CA, USA.  DATABASE CROPU 'Online! Derwent International1999 WILCUT J W ET AL: "A regional evaluation of new technologies for weed management in	1,3-8
<b>Y</b> , P	conventional-tillage cotton." retrieved from STN Database accession no. 1999-82695 XP002128110 abstract & PROC.SOUTH.WEED SCI.SOC. (51 MEET., 52-53, 1998) CODEN: SWSPBE.	1-8
ſ	Univ.North-Carolina-State;Úniv.Mississippi -State; Univ.Texas-A+M; Univ.Georgia; Univ.Florida 	1_0
i i	DATABASE CROPU 'Online! Derwent International1996 DOTRAY P A ET AL: "Lanceleaf sage (Salvia reflexa) and Venice mallow (Hibiscus trionum) control in cotton with herbicides applied preemergence and postemergence." retrieved from STN Database accession no. 1996-81471 XP002128111 abstract & PROC.SOUTH.WEED SCI.SOC. (48 MEET., 14-15, 1995) CODEN: SWSPBE, Univ.Texas-Tech.	1-8
(	WO 96 32013 A (CIBA GEIGY ;HUDETZ MANFRED (US); KIDDER DAN WORDEN (US); MILLIKEN) 17 October 1996 (1996-10-17)	1-7
(	page 1 -page 10, paragraph 2 page 11, paragraph 2; claims 1,11,14-17 	1-8

internatione pilication No PCT/EP 99/05797

C.(Continu	etion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PCT/EP 99/05797
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant pesseges	Relevant to cleim No.
Y	DATABASE CROPU 'Online! Derwent International1994 BAUMANN P A ET AL: "Venice Mallow (Hibiscus trionum) and Lanceleaf Sage (Salvia reflexa) Control in West Texas Cotton Cultures." retrieved from STN Database accession no. 1994-81168 XP002128112 abstract & PROC.SOUTH.WEED SCI.SOC. (46, 32, 1993) CODEN: SWSPBE, Univ.Texas-Tech.	1-8
X	DATABASE CROPU 'Online! Derwent Interantional 1989 SHELBY P W ET AL: "Preplant Horseweed Control for No-Till Cotton and Soybeans." retrieved from STN Database accession no. 1989-81729	8
Y	XP002128113 abstract & PROC.SOUTH.WEED SCI.SOC. (41, 294, 1988) CODEN: SWSPBE,	1-7
X	WO 96 22692 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH ;CREMER JUERGEN (DE); KOCUR JEAN (DE)) 1 August 1996 (1996-08-01)	8
Y	page 1 -page 2; claims 1,4; tables 1-3	1-7
Y	DATABASE CROPU 'Online! Derwent International 1989 BLUMENFIELD T ET AL: "Systemic Grass-Killers for Selective Control of Johnson Grass and Bermuda Grass in Cotton." retrieved from STN Database accession no. 1989-81953 XP002128114 abstract & PHYTOPARASITICA (16, NO. 4, 396, 1988) CODEN: PHPRA2,	1-8
Y	C TOMLIN (ED): "The Pesticide Manual, Tenth Edition" , FARNHAM, GB XP002099499 ISBN: 0-948404-79-5 page 1335 -page 1341	1-8
Y	WO 95 05082 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH ;DONN GUENTER (DE)) 23 February 1995 (1995-02-23) page 1 -page 2 page 4, paragraph 2 - paragraph 3; claims	9,10

Internationa allication No PCT/EP 99/05797

C (Continu	(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with Indication, where appropriete, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
	onandi di decembrit war indicendi tantere appropriete, di me relevant passages	Neevan to care No.				
Y	WO 97 36488 A (MONSANTO EUROPE SA ;BRANTS IVO (BE); GRAHAM WILLIAM (BE)) 9 October 1997 (1997-10-09) page 3, paragraph 3 -page 4, paragraph 3; claims; example 10	9,10				

Information on patent family members

Internations plication No
PCT/EP 99/05797

	tont document		Dublication			EP 99/05797
	tent document I in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO	9809525	Α	12-03-1998	AU	4209197 A	26-03-1998
				CN	1229334 A	22-09-1999
				EP	0930823 A	28-07-1999
ΕP	0252237	Α	13-01-1988	DE	3615711 A	17-09-1987
				ΑT	64819 T	15-07-1991
				AU	605484 B	17-01-1991
				AU	7264087 A	12-11-1987
				CA Ep	1291344 A 0412577 A	29-10-1991
				GR	3002379 T	13-02-1991 30-12-1992
				JP	2110567 C	21-11-1996
			•	JP	8018938 B	28-02-1996
				ĴΡ	62267211 A	19-11-1987
				JP	2688341 B	10-12-1997
				JP	9151105 A	10-06-1997
				ZA	8703301 A	02-11-1987
WO	9632013	Α	17-10-1996	AU	697026 B	24-09-1998
				AU	5276396 A	30-10-1996
				AU BR	9821898 A 9604943 A	04-03-1999
				CA	2213498 A	09 <b>-</b> 06-1998 17÷10-1996
				CN	1180993 A	06-05-1998
				CZ	9703230 A	18-02-1998
				EP	0820227 A	28-01-1998
				HR	960162 A	31-10-1997
				HU	9801577 A	30-11-1998
				JP	11503438 T	26-03-1999
				PL SK	322766 A 136697 A	16-02-1998 04-02-1998
				ÜS	5981432 A	09-11-1999
				ZA	9602877 A	14-10-1996
WO	9622692	Α	01-08-1996	DE	19501986 A	25-07-1996
				AU	4437596 A	14-08-1996
				BR	9606986 A	04-11-1997
				CA	2211200 A	01-08-1996
				CN CZ	1169099 A 9702278 A	31-12-1997 15-10-1997
				EP	0805627 A	15-10-1997 12-11-1997
				HU	9702457 A	30-03-1998
				JΡ	10512575 T	02-12-1998
		<b></b> -		ZA	9600502 A	13-08-1996
WO	9505082	Α	23-02-1995	0E	4327056 A	16-02-1995
				AT	172847 T	15-11-1998
				AU	700325 B	24-12-1998
				AU	7497994 A	14-03-1995
				BR CA	9407237 A 2169282 A	24-09-1996 23-02-1995
				CN	1128938 A	14-08-1996
				CZ	9600412 A	15-05-1996
				DE	59407241 0	10-12-1998
				EP	0714237 A	05-06-1996
				ES	2124906 T	16-02-1999
				HU	74593 A	28 <b>-</b> 01-1997
				JP	9501179 T	04-02-1997

Information on patent family members

Internationa	ation Noپائے	
PCT/EP	99/05797	

Patent document cited in search report		Publication date		atent family member(s)	Publication date
WO 9505082	Α	<u> </u>	NZ	271372 A	24-10-1997
			PL	312982 A	27-05-1996
			US	5908810 A	01-06-1999
			US	573 <b>9</b> 082 A	14-04-1998
			ZA	9406038 A	20-03-1995
WO 9736488	Α	09-10-1997	AU	712463 B	04-11-1999
			AU	2504997 A	22-10-1997
			BG	102804 A	30-07-1999
			BR	9708457 A	13-04-1999
			CA	2249332 A	09-10-1997
			CN	1220579 A	23-06-1999
			CZ	9802872 A	13-01-1999
			EP	0889692 A	13-01-1999
			ΡŁ	32 <b>9</b> 125 A	15-03-1999
			SK	129898 A	11-02-1999

Internetiona Aktenzeichen PCT/EP 99/05797

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N57/20 //(A01N57/20,47:38,47:30,43:54,43:50,43:18,37:40, 37:22,33:18)

Nech der iniemetionelen Peieniklessifikation (IPK) oder nech der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchlerter Mindeetprüfstoff (Klessifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N

Recherchierte eber nicht zum Mindesiprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internetionelen Recherche konsultierte elektronische Detenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

#### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, eoweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
χ	WO 98 09525 A (CIBA GEIGY AG ;LUTZ HANS PETER (CH); LEE BRUCE (DE); ZOSCHKE ANDRE) 12. März 1998 (1998-03-12)	1-7
	in der Anmeldung erwähnt	
Y	Seite 1 -Seite 3, Absatz 4 Seite 9, Absatz 2; Ansprüche 1,7,8	1-10
Y	EP 0 252 237 A (HOECHST AG) 13. Januar 1988 (1988-01-13) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 19 Seite 3, Zeile 59 -Seite 6, Zeile 7 Seite 6, Zeile 20 - Zeile 30	1-8
	-/	

LX	Weitere V entnehme	eröffenilici n	hungen sind der	Fortsetzung von Fe	ld C zu

- X Siehe Anheng Patentfamilie
- Besondere Kategorien von engegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den eligemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht ale beecndere bedeutsam enzusehen ist
- "E" älteree Dokument, das jedoch erst em oder nech dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröftentilchung, die geeignet lei, einen Priontätsanepruch zweifelhaft er-scheinen zu lessen, oder durch die das Veröffentlichungsdetum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soli oder die aus einem enderen besonderen Grund angegeben ist (wie eusgeführt)
- "O" Veröffenlichung, die sich euf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder endere Meßnehmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem intermetionalen Anmeldedetum, aber nech dem beenspruchten Prioritätedetum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nech dem internetionalen Anmeldedetum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, eondern nur zum Verständnie des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beenspruchte Erlindung kenn eilein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht ele neu oder euf erfinderlecher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beenspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Täligkeit beruhend beirachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren enderen Veröffentlichungen dieser Ketegone in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& \* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Petentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum dee Abschlussee der internetionalen Recherche

19. Januar 2000

01/02/2000 Bevollmächtigter Bediensteter

Neme und Postanechrift der Internetionalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Pelentleen 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31 –70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016

Muellners, W

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Internation: Aktenzeichen
PCT/EP 99/05797

	101/2	P 99/05797
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE CABA 'Online! Commonwealth Agricultural Bureau1998 ANDERSON, D. ET AL: "Field evaluation of cotton transformed for tolerance to imidazolinone herbicides" retrieved from STN Database accession no. 72171 XP002128109 Zusammenfassung & 1997 PROCEEDINGS BELTWIDE COTTON CONFERENCES, NEW ORLEANS, LA, USA, JANUARY 6-10, 1997: VOLUME 1, (1997) PP. 412-414. 2 REF. PUBLISHER: NATIONAL COTTON COUNCIL. MEMPHIS MEETING INFO.: 1997 PROCEEDINGS BELTWIDE COTTON CONFERENCES, NEW ORLEANS, LA, USA, J.G. Boswell Company, Corcoran, CA, USA.	1-8
X,P	DATABASE CROPU 'Online! Derwent Internationall999 WILCUT J W ET AL: "A regional evaluation of new technologies for weed management in conventional-tillage cotton." retrieved from STN Database accession no. 1999-82695 XP002128110	1,3-8
Y,P	Zusammenfassung & PROC.SOUTH.WEED SCI.SOC. (51 MEET., 52-53, 1998) CODEN: SWSPBE, Univ.North-Carolina-State;Univ.Mississippi -State; Univ.Texas-A+M; Univ.Georgia; Univ.Florida	1-8
Y	DATABASE CROPU 'Online! Derwent International1996 DOTRAY P A ET AL: "Lanceleaf sage (Salvia reflexa) and Venice mallow (Hibiscus trionum) control in cotton with herbicides applied preemergence and postemergence." retrieved from STN Database accession no. 1996-81471 XP002128111 Zusammenfassung & PROC.SOUTH.WEED SCI.SOC. (48 MEET., 14-15, 1995) CODEN: SWSPBE, Univ.Texas-Tech.	1-8
X	WO 96 32013 A (CIBA GEIGY ;HUDETZ MANFRED (US); KIDDER DAN WORDEN (US); MILLIKEN) 17. Oktober 1996 (1996-10-17)	1-7
Y	Seite 1 -Seite 10, Absatz 2 Seite 11, Absatz 2; Ansprüche 1,11,14-17/	1-8

Internation. Aktenzeichen
PCT/EP 99/05797

0 //2 :		T/EP 99/05797
	rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden	Teile Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE CROPU 'Online! Derwent International1994 BAUMANN P A ET AL: "Venice Mallow (Hibiscus trionum) and Lanceleaf Sage (Salvia reflexa) Control in West Texas Cotton Cultures." retrieved from STN Database accession no. 1994-81168 XP002128112 Zusammenfassung & PROC.SOUTH.WEED SCI.SOC. (46, 32, 1993) CODEN: SWSPBE, Univ.Texas-Tech.	1-8
X	DATABASE CROPU 'Online! Derwent Interantional 1989 SHELBY P W ET AL: "Preplant Horseweed Control for No-Till Cotton and Soybeans." retrieved from STN Database accession no. 1989-81729	8
Y	XPO02128113 Zusammenfassung & PROC.SOUTH.WEED SCI.SOC. (41, 294, 1988) CODEN: SWSPBE,	1-7
x	WO 96 22692 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH ;CREMER JUERGEN (DE); KOCUR JEAN (DE)) 1. August 1996 (1996-08-01)	8
Y	Seite 1 -Seite 2; Ansprüche 1,4; Tabellen 1-3	1-7
Y	DATABASE CROPU 'Online! Derwent International 1989 BLUMENFIELD T ET AL: "Systemic Grass-Killers for Selective Control of Johnson Grass and Bermuda Grass in Cotton." retrieved from STN Database accession no. 1989-81953 XP002128114 Zusammenfassung & PHYTOPARASITICA (16, NO. 4, 396, 1988) CODEN: PHPRA2,	1-8
1	C TOMLIN (ED): "The Pesticide Manual, Tenth Edition" , FARNHAM, GB XP002099499 ISBN: 0-948404-79-5 Seite 1335 -Seite 1341	1-8
(	WO 95 05082 A (HOECHST SCHERING AGREVO GMBH; DONN GUENTER (DE)) 23. Februar 1995 (1995-02-23) Seite 1 -Seite 2 Seite 4, Absatz 2 - Absatz 3; Ansprüche	9,10

Internation: Aktenzeichen
PCT/EP 99/05797

		CI/EF 9:	P 99/05797		
C.(Fortsetz	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie	Bezelchnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommende	en Teile	Betr. Anspruch Nr.		
Y	WO 97 36488 A (MONSANTO EUROPE SA ;BRANTS IVO (BE); GRAHAM WILLIAM (BE)) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) Seite 3, Absatz 3 -Seite 4, Absatz 3; Ansprüche; Beispiel 10		9,10		

Angaben zu Verötfentilchungen, die zur selben Petentfernitie gehören

Internetione. ktenzeichen
PCT/EP 99/05797

lm R	echerchenberich	nt	Datum der	A.		99/05797
	rtes Patentdoku		Veröffentlichung		fitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO	980 <b>9</b> 525	Α	12-03-1998	AU	4209197 A	26-03-1998
				CN Ep	1229334 A	22-09-1999
				L.F.	0930823 A	28-07-1999
EΡ	0252237	Α	13-01-1988	DE	3615711 A	17-09-1987
				AT AU	64819 T 605484 B	15-07-1991 17-01-1991
				AU	7264087 A	12-11-1991
				CA	1291344 A	29-10-1991
				EP	0412577 A	13-02-1991
				GR JP	3002379 T 2110567 C	30-12-1992 21-11-1996
				JP	8018938 B	21-11-1996 28-02-1996
				JP	62267211 A	19-11-1987
				JP	2688341 B	10-12-1997
				JP ZA	9151105 A	10-06-1997
					8703301 A	02-11-1987 
WO	9632013	Α	17-10-1996	AU	697026 B	24-09-1998
				AU AU	5276396 A 9821898 A	30 <b>-</b> 10-1996 04 <b>-</b> 03-1999
				BR	9604943 A	09-06-1998
				CA	2213498 A	17-10-1996
				CN	1180993 A	06-05-1998
				CZ EP	9703230 A 0820227 A	18-02-1998 28-01-1998
				HR	960162 A	31-10-1997
				HU	9801577 A	30-11-1998
				JP	11503438 T	26-03-1999
				PL SK	322766 A 136697 A	16-02-1998 04-02-1998
				ÜS	5981432 A	09-11-1999
				ZA	9602877 A	14-10-1996
WO	9622692	Α	01-08-1996	DE	19501986 A	25-07-1996
				AU	4437596 A	14-08-1996
				BR CA	9606986 A 2211200 A	04-11-1997 01-08-1996
				CN	1169099 A	31-12-1997
				CZ	9702278 A	15-10-1997
				EP	0805627 A	12-11-1997
				HU Jp	9702457 A 10512575 T	30-03-1998 02-12-1998
				ZA	9600502 A	13-08-1996
WO	9505082		23-02-1995	DE	4327056 A	16-02-1995
			200	ΑT	172847 T	15-11-1998
				AU	700325 B	<b>24-12-199</b> 8
				AU BR	7497994 A	14-03-1995
				CA	9407237 A 2169282 A	24-09-1996 23-02-1995
				CN	1128938 A	14-08-1996
				CZ	9600412 A	15-05-1996
				DE Ep	59407241 D 0714237 A	10-12-1998
				ES	2124906 T	05-06-1996 16-02-1999
				HÜ	74593 A	28-01-1997
				JP	9501179 T	04-02-1997

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamille gehören

Internationa	ktenzeichen
PCT/EP	99/05797

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffenttichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9505082	Α	<del></del>	PL 312982 A 27-05-199 US 5908810 A 01-06-199 US 5739082 A 14-04-199	24-10-1997 27-05-1996 01-06-1999 14-04-1998 20-03-1995	
	Α	09-10-1997	AU AU BG	712463 B 2504997 A 102804 A	04-11-1999 22-10-1997 30-07-1999
			BR CA CN CZ	9708457 A 2249332 A 1220579 A 9802872 A	13-04-1999 09-10-1997 23-06-1999 13-01-1999
			EP PL SK	0889692 A 329125 A 129898 A	13-01-1999 15-03-1999 11-02-1999